

УДК 546:548.736

О.Б. Михалічко ^а, В.М. Михалічко ^б, А.О. Федорчук ^в, М.Ф. Федина ^гКРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНИХ ГАЛІДІВ NdCu_5Ga_6 , $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ ТА $\text{YbCu}_{4,75}\text{Ga}_{6,25}$ ^а ТОВ «ФУКС МАСТИЛА Україна», м. Львів, Україна^б Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна^в Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, м. Львів, Україна^г Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна

Методом порошкової рентгенівської дифракції вивчено кристалічну структуру тернарних сполук: NdCu_5Ga_6 (дифрактометр ДРОН-4.0, FeK_α -випромінювання, структурний тип (СТ) BaCd_{11} , символ Пірсона (СП) $tI48$, просторова група (ПГ) $I4_1/amd$, $a=10,298(2)$ Å, $c=6,625(2)$ Å, $R_B=0,0478$, $R_p=0,0454$, $\chi^2=2,89$), $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ (дифрактометр ДРОН-4.0, FeK_α -випромінювання, СТ BaCd_{11} , СП $tI48$, ПГ $I4_1/amd$, $a=10,2687(15)$ Å, $c=6,60034(10)$ Å, $R_B=0,0414$, $R_p=0,0274$, $\chi^2=1,86$); $\text{YbCu}_{4,75}\text{Ga}_{6,25}$ (дифрактометр STOE STADI P, CuK_α -випромінювання, СТ BaCd_{11} , СП $tI48$, ПГ $I4_1/amd$, $a=10,3088(11)$ Å, $c=6,6136(8)$ Å, $R_B=0,03854$, $R_p=0,0348$, $\chi^2=3,46$). Структура сполук $R(\text{Cu,Ga})_{11}$ близькоспоріднена до структурного типу $\text{SmCu}_{6,2}\text{Ga}_{4,8}$ відповідно до найближчого координаційного оточення навколо найменш електронегативних атомів. Обидва структурні типи реалізуються на розрізі 8,33 ат.% R в потрійних системах $R\text{—Cu—Ga}$. Структуру досліджених сполук можна вивести з бінарних (RCu_6 , RGa_6) і тернарних ($R_2(\text{Cu,Ga})_{17}$, $R(\text{Cu,Ga})_{12}$) фаз. Всі структурні типи характеризуються поліедром у вигляді гексагональної призми з різною кількістю додаткових атомів. У структурі сполук $R(\text{Cu,Ga})_{11}$ найближче координаційне оточення навколо атомів рідкісноземельних металів трансформується у гексагональну антипризму з десятьма додатковими атомами.

Ключові слова: рідкісноземельний метал, мідь, галій, потрійна система, тернарна сполука, кристалічна структура, структурний тип.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-46-52

Вступ

Потрійні системи за участю рідкісноземельного металу (РЗМ чи R), міді та галію характеризуються утворенням низки сполук в частині системи з мінімальним вмістом рідкісноземельних металів (РЗМ). Так, в дослідженій нами системі Gd—Cu—Ga при 870 К в зоні до 20 ат.% Gd реалізуються структурні типи ThMn_{12} , BaCd_{11} , $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, CaCu_5 , BaAl_4 [1]. Протягом значного проміжку часу системи $R\text{—Cu—Ga}$, тернарні галіди міді та РЗМ цікавлять багатьох дослідників як різноманітним і специфікою кристалічних структур сполук, так і їх фізичними властивостями. Так, автори [2,3] виявили феромагнітні переходи для інтерметалідів RCuGa_3 ($R = \text{Pr, Nd, Sm}$) при 3–4 К, тоді як LaCuGa_3 характеризується

немагнітною, а GdCuGa_3 – антиферомагнітною поведінкою при низьких температурах. Структуру і властивості сплавів $\text{DyCu}_x\text{Ga}_{4-x-\delta}$ ($x=1,2-0,05$) вивчили автори праці [4], які досліджували бінарні і тернарні галіди. Усі сплави $\text{DyCu}_x\text{Ga}_{4-x-\delta}$ ($x=1,2-0,05$) є парамагнетиками при температурі 300–650 К. Нові тернарні галіди ітербію $\text{Yb}_6(\text{CuGa})_{50}$ і $\text{Yb}_6(\text{CuGa})_{51}$ синтезували і дослідили в роботі [5] та продемонстрували структурний взаємозв'язок між ними.

В літературі зустрічаються суперечливі дані про тернарні фази $R(\text{Cu, Ga})_{11}$, які належать до структурного типу BaCd_{11} : так, ділянка гомогенності різної протяжності виявлена тільки для фаз $\text{CeCu}_{6,56-7,28}\text{Ga}_{4,44-3,72}$, $\text{NdCu}_{6,2-7,2}\text{Ga}_{4,8-3,8}$ [6] та $\text{GdCu}_{6,8-6,5}\text{Ga}_{4,2-4,5}$ [7], сполуки точкового складу

утворюються з Y, Pr, Sm, Dy та Tb, однак, структурні параметри визначені для інтерметалідів $YCu_{6,82}Ga_{4,18}$, $YCu_{6,7}Ga_{4,3}$ [8], $CeCu_{7,1}Ga_{3,9}$ [6] та групи ізоструктурних сполук $RCu_{6,8}Ga_{4,2}$ ($R=Pr, Nd, Gd, Tb$) [9]. Окрім цих сполук, знайдені також надструктури: $YCu_{6,15}Ga_{4,48}$, $SmCu_{6,2}Ga_{4,8}$, $GdCu_{6,2}Ga_{4,8}$ (СТ $SmCu_{6,2}Ga_{4,8}$) [6,8–10]. Точні дані про кристалічну структуру дозволяють спрогнозувати і вивчити фізичні властивості тернарних інтерметалідів.

Методика експериментальних досліджень

Сплави масою 1 г виготовляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з наважок металів високої чистоти: неодиму НМ-2 (99,72 мас.% Nd), гадолінію ГдМ-1 (99,95 мас.% Gd), ітербію (99,90 мас.% Yb), міді МОК (99,83 мас.% Cu) та галію Гл0 (99,99 мас.% Ga). Гетером слугував губчастий титан. Склад сплавів контролювали порівнянням маси шихти та виготовлених зразків. При відхиленні маси більше 1% зразки виготовляли повторно. Сплави гомогенізували при 870 К протягом 750 год у вакуумованих кварцових ампулах. Температуру відпалу вибирали, виходячи з температур плавлення відомих бінарних, тернарних фаз та евтектик у досліджуваній та споріднених потрійних системах. Відпалені зраз-

ки гартували у холодній воді без розбивання ампул.

Рентгенівський фазовий аналіз виконували за дифрактограмами порошку, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2М (FeK_{α} -випромінювання, $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$, крок сканування $0,05^{\circ}$, час сканування в точці 10 с). Порошкові дані для уточнення структурних параметрів отримали на автоматичних порошкових дифрактометрах ДРОН-4.0 (FeK_{α} -випромінювання, $\theta/2\theta$ -метод зйомки) і STOE STADI P за методом Гінье на проходження (випромінювання $CuK_{\alpha 1}$, детектор Image Plate).

Профільні і структурні параметри уточнювали методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки виконували з використанням комплексу програм WinCSD [11] та FullProf Suite [12].

Результати досліджень

При систематичному вивченні потрійної системи Gd–Cu–Ga при 870 К ми виявили, що зона гомогенності фази дещо зміщена в сторону більшого вмісту міді $GdCu_{7,13-6,23}Ga_{3,87-4,77}$ [1], ніж $GdCu_{6,8-6,5}Ga_{4,2-4,5}$ у авторів праці [6]. Нами одержані однофазні зразки складів $Nd_{8,5}Cu_{41,5}Ga_{50}$, $Gd_{8,5}Cu_{56,5}Ga_{35}$ та $Yb_{8,5}Cu_{56,5}Ga_{35}$, які були досліджені рентгенографічно. Тернарна сполука

Таблиця 1

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук $R(Cu, Ga)_{11}$ ($R=Nd, Gd, Yb$) (СТ BaCd₁₁, СП *tI48*, ПГ *I4₁/amd*)

Склад зразка	$Nd_{8,5}Cu_{41,5}Ga_{50}$	$Gd_{8,5}Cu_{56,5}Ga_{35}$	$Yb_{8,5}Cu_{56,5}Ga_{35}$
Склад сполуки	$NdCu_5Ga_6$	$GdCu_{6,87}Ga_{4,13}$	$YbCu_{6,72}Ga_{4,28}$
Дифрактометр	ДРОН-4.0	ДРОН-4.0	STOE STADI P
Випромінювання, $\lambda, \text{Å}$	$FeK_{\alpha}, 1,936$	$FeK_{\alpha}, 1,936$	$CuK_{\alpha 1}, 1,540562$
Параметри комірки: a, Å	10,298(2)	10,2687(15)	10,3088(11)
c, Å	6,625(2)	6,6003(1)	6,6136(8)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	702,54(8)	695,98(4)	702,83(3)
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	8,417(2)	8,415(7)	8,733(3)
Параметр текстури G, [напряв]	0,918(2), [110]	0,942(3), [001]	0,855(6), [110]
Інтервал $2\theta, ^{\circ}$ /крок, $^{\circ}$ /час сканування, с	10–130/0,020/20	20–120/0,020/20	8–110/0,015
Параметри ширини піків: U	0,077(2)	0,184(17)	0,025(7)
V	0,138(12)	–0,053(15)	0,053(6)
W	0,008(1)	0,038(6)	0,006(1)
Параметр змішування η	–	0,696(17)	0,684(14)
Параметр асиметрії піків P_1	–0,012(7)	0,048(3)	0,031(3)
Фактори розбіжності: R_B	0,0478	0,0414	0,0385
R_F	0,0565	0,0360	0,055
R_p	0,0454	0,0274	0,0348
R_{wp}	0,0412	0,0340	0,0507
χ^2	2,89	1,86	3,46
Кількість уточнених параметрів	18	16	17

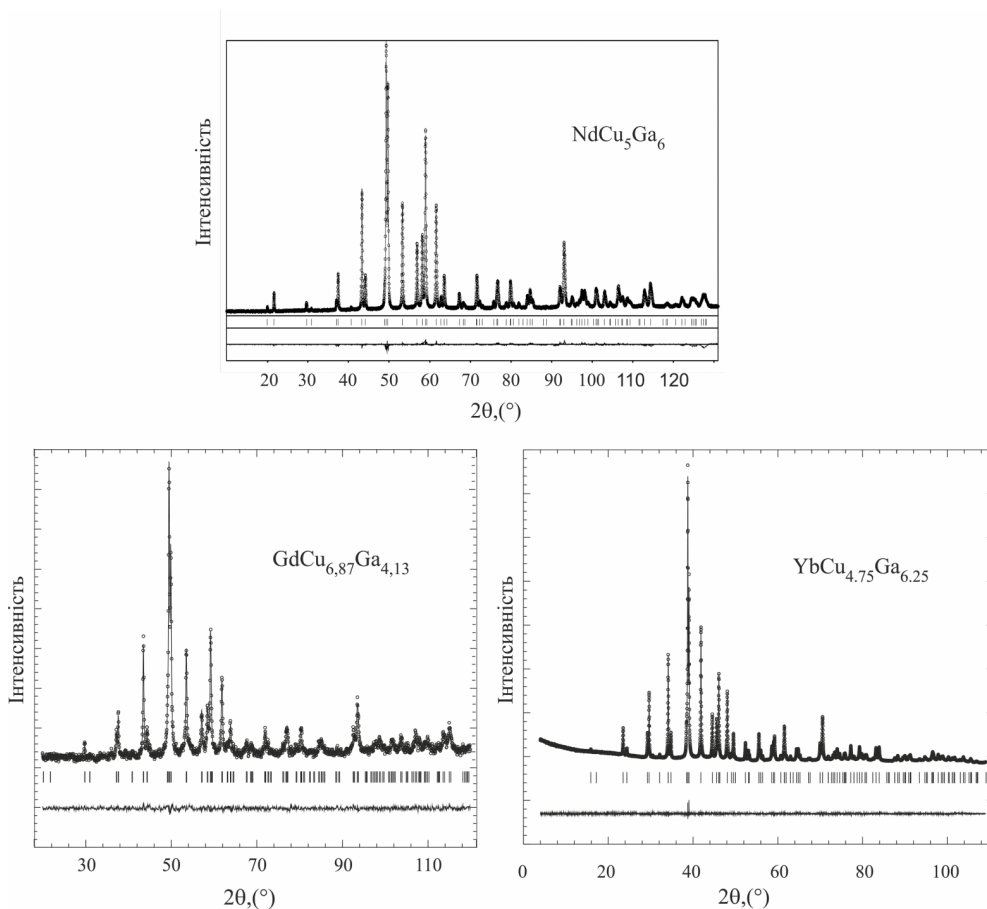


Рис. 1. Експериментальні (точки), розраховані (суцільна лінія) та різниці (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразків складів $\text{Nd}_{8,5}\text{Cu}_{41,5}\text{Ga}_{50}$ та $\text{Gd}_{8,5}\text{Cu}_{56,5}\text{Ga}_{35}$ (FeK_α -випромінювання) і $\text{Yb}_{8,5}\text{Cu}_{56,5}\text{Ga}_{35}$ (CuK_α -випромінювання). Вертикальні риски вказують на положення відбить hkl тернарних сполук NdCu_5Ga_6 , $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ та $\text{YbCu}_{6,72}\text{Ga}_{4,28}$

$\text{YbCu}_{6,72}\text{Ga}_{4,28}$ одержана нами вперше.

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук NdCu_5Ga_6 , $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ та $\text{YbCu}_{6,72}\text{Ga}_{4,28}$ наведено в табл. 1 та на рис. 1, а координати та ізотропні параметри колювання атомів – у табл. 2, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – в табл. 3. Скорочення міжатомних віддалей ϵ у межах, що допустимі для інтерметалічних сполук.

Координаційні багатогранники у структурі тернарного галіду $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ (рис. 2): для атомів РЗМ – двадцяти двохвершинники у формі деформованої гексагональної антипризми з вісьмома додатковими атомами навпроти бічних та двома – навпроти базових граней, Cu1 (чи M2 у структурі сполуки NdCu_5Ga_6) – у вигляді ікосаедра, атомів статистичної суміші M – деформованого ікосаедра з додатковим атомом та атомів Cu2 – деформованої гексагональної ан-

типризми з двома додатковими атомами навпроти базових граней (нормального 14-вершинника).

Обговорення результатів

В потрійних системах R–Cu–Ga на розрізі 8,33 ат. % рідкісноземельного металу реалізується структурний тип BaCd_{11} з Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er та Yb, моноклінно деформована надструктура $\text{SmCu}_{6,2}\text{Ga}_{4,2}$ виявлена з Y та Gd. Порівнювати ділянки існування фаз видається некоректним, оскільки системи досліджували при різних температурах: 770, 870 та 970 К. Так, автори роботи [13] при систематичному дослідженні системи Yb–Cu–Ga не виявили інтерметаліду зі структурою BaCd_{11} при 770 К, а при пошуку ізохімічних сполук RCu_7Ga_4 у системах R–Cu–Ga нами при 870 К знайдено ізоструктурну сполуку $\text{YbCu}_{6,72}\text{Ga}_{4,28}$.

Вихідний структурний тип, як і його надструктура близькоспоріднені – навколо атомів

Таблиця 2
Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $R(\text{Cu}, \text{Ga})_{11}$ ($R=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2$
NdCu ₅ Ga ₆					
Nd	4b	0	1/4	3/8	1,26(9)
M1	32i	0,2099(8)	0,1305(1)	0,0680(6)	1,87(3)
M2	8d	0	0	0	1,77(2)
Cu	4a	0	3/4	1/8	1,31(3)
GdCu _{6,87} Ga _{4,13}					
Gd	4b	0	1/4	3/8	0,781(9)
M	32i	0,2056(3)	0,1293(8)	0,0696(1)	1,55(7)
Cu1	8d	0	0	0	1,67(7)
Cu2	4a	0	3/4	1/8	1,67(7)
YbCu _{6,72} Ga _{4,28}					
Yb	4b	0	1/4	3/8	1,22(3)
M	32i	0,20744(7)	0,12978(6)	0,06728(9)	0,91(2)
Cu1	8d	0	0	0	0,93(3)
Cu2	4a	0	3/4	1/8	1,25(5)

Примітка: M1=0,375(4) Cu+0,625(4) Ga, M2=0,50(3) Cu+0,50(3) Ga для NdCu₅Ga₆; M=0,484(6) Cu+0,516(6) Ga для GdCu_{6,87}Ga_{4,13}; M=0,465(3) Cu+0,535(3) Ga для YbCu_{6,72}Ga_{4,28}.

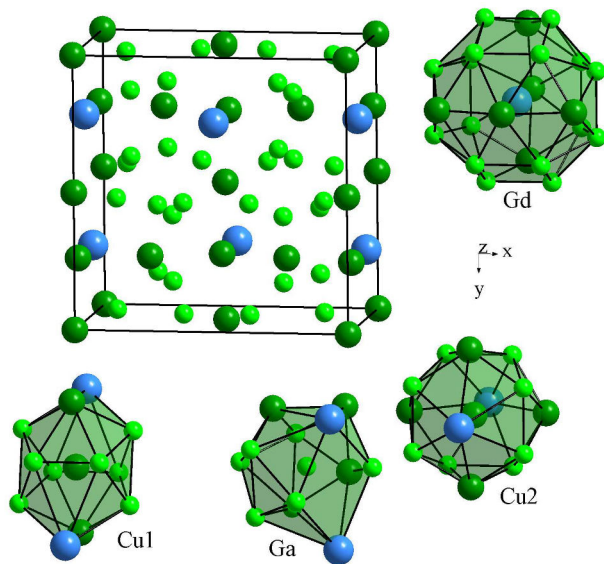


Рис. 2. Елементарна комірка структури сполуки $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ та координаційні многогранники атомів

РЗМ з найменшою електронегативністю в обох структурних типах формується найближче координаційне оточення (НКО) [14] у вигляді гексагональної антипризми різного ступеня деформації з вісьмома додатковими атомами навпроти бічних граней та двома центрованими базо-

вими гранями. У структурах досліджених тернарних галідів $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ та $\text{YbCu}_{6,72}\text{Ga}_{4,28}$ положення ПСТ 32i зайняте атомами статистичних сумішей Cu і Ga, а 8d і 4a – атомами міді, тоді як у NdCu_5Ga_6 і положення 8d займають атоми статистичної суміші, що і приводить до зміщення складу у сторону збільшення галію.

Структуру досліджених сполук можна вивести зі структурних типів бінарних і тернарних фаз в частині систем з мінімальним вмістом рідкісноземельного металу. Так, бінарні сполуки з міддю чи галієм складу 1:6, які належать до структурних типів PuGa_6 та CeCu_6 , відповідно, характеризуються НКО у вигляді гексагональної призми з чотирма центрованими бічними гранями у RGA_6 та п'ятьма центрованими бічними і обома базовими гранями у RCu_6 (рис. 3). У системі Gd–Cu–Ga при 870 К тернарна фаза $\text{GdCu}_{7,13-6,23}\text{Ga}_{3,87-4,77}$ є в рівновазі зі сполуками змінного складу $\text{GdCu}_{6,41-4,98}\text{Ga}_{5,59-7,02}$ (СТ ThMn_{12}) та $\text{Gd}_2\text{Cu}_{12,38-8,19}\text{Ga}_{4,62-8,81}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$). Структуру дослідженої сполуки $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ можна вивести зі структур цих сполук: НКО атома рідкісноземельного металу у $\text{R}_2(\text{Cu}, \text{Ga})_{17}$ становить гексагональну призму зі всіма центрованими бічними і однією базовою гранями. Структурний тип ThMn_{12} характеризується поліедром для атома РЗМ у вигляді правильної гексагональної призми, всі грані якої є центрованими. Якщо гексагональну призму zdeformувати у антипризму і додати ще два додаткові атоми навпроти бічних граней, одержуємо найближче координаційне оточення атомів РЗМ у структурі типу BaCd_{11} .

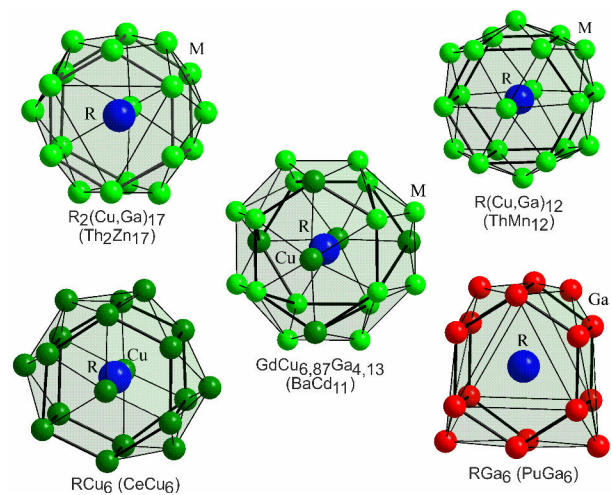


Рис. 3. Спорідненість структури сполуки $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ (СТ BaCd_{11}) зі структурами сполук RCu_6 , RGA_6 , $\text{R}_2(\text{Cu}, \text{Ga})_{17}$ та $\text{R}(\text{Cu}, \text{Ga})_{12}$

Таблиця 3

Міжатомні відстані (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполук NdCu_5Ga_6 , $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$, $\text{YbCu}_{6,72}\text{Ga}_{4,28}$ (СТ BaCd_{11} , ПГ I_4/amd , СП $tI48$)

Атоми	δ , Å	Атоми	δ , Å	Атоми	δ , Å	КЧ
NdCu_5Ga_6		$\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$		$\text{YbCu}_{6,72}\text{Ga}_{4,28}$		
Nd-8M1	3,213(4)	Gd-8M	3,171(9)	Yb-8M	3,192(7)	22
-8M1	3,252(4)	-8M	3,287(3)	-8M	3,270(2)	
-2Cu	3,313(3)	-2Cu2	3,300(6)	-2Cu2	3,300(9)	
-4M2	3,578(5)	-4Cu1	3,566(8)	-4Cu1	3,566(5)	
M1-1M1	2,461(4)	M-1M	2,477(9)	M-1M	2,469(7)	13
-1M2	2,475(4)	-1Cu1	2,488(8)	-1Cu1	2,470(11)	
-1M1	2,548(5)	-1Cu1	2,537(11)	-1Cu1	2,552(5)	
-1M2	2,586(2)	-1M	2,550(1)	-1M	2,566(5)	
-2M1	2,587(4)	-2M	2,582(7)	-2M	2,580(4)	
-1M1	2,595(4)	-1M	2,627(8)	-1M	2,616(7)	
-1Cu	2,798(6)	-1Cu2	2,765(2)	-1Cu2	2,770(5)	
-1M1	2,877(5)	-1M	2,812(7)	-1M	2,809(9)	
-1M1	2,835(6)	-1M	2,850(7)	-1M	2,837(4)	
-1Nd	3,213(4)	-1Gd	3,171(9)	-1Yb	3,192(7)	
-1Nd	3,252(4)	-1Gd	3,287(3)	-1Yb	3,270(2)	
-1M1	3,542(7)	-1M	3,555(2)	-1M	3,561(9)	
M2-4M1	2,475(4)	Cu1-4M	2,488(8)	Cu1-4M	2,470(11)	12
-4M1	2,586(2)	-4M	2,537(11)	-4M	2,552(5)	
-2Cu	2,7044(15)	-2Cu2	2,697(8)	-2Cu2	2,697(5)	
-2Nd	3,578(5)	-2Gd	3,5660(8)	-2Yb	3,566(5)	
Cu-4M2	2,7044(15)	Cu2-4Cu1	2,697(8)	Cu2-4Cu1	2,697(5)	14
-8M1	2,798(6)	-8M	2,765(2)	-8M	2,770(5)	
-2Nd	3,313(3)	-2Gd	3,300(6)	-2Yb	3,300(9)	

Висновки

Рентгенівським методом порошку (дифрактометри ДРОН-4.0, FeK_α -випромінювання та STOE STADI P, CuK_α -випромінювання) вивчено кристалічну структуру тернарних сполук NdCu_5Ga_6 , $\text{GdCu}_{6,87}\text{Ga}_{4,13}$ та $\text{YbCu}_{4,75}\text{Ga}_{6,25}$, яка одержана вперше. Всі тернарні галіди належать до структурного типу BaCd_{11} (СП $tI48$, ПГ I_4/amd).

Проаналізовано структурні перетворення на розрізі 8,33 ат. % в потрійних системах $R\text{-Cu-Ga}$. Проілюстровано спорідненість структур досліджених сполук $R(\text{Cu,Ga})_{11}$ зі структурами бінарних (RCu_6 , RGa_6) і тернарних ($R_2(\text{Cu,Ga})_{17}$, $R(\text{Cu,Ga})_{12}$) фаз, з якими вони знаходяться у рівновазі у досліджених системах, відповідно до найближчого координаційного оточення навколо найменш електронегативних атомів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Михалічко О., Гладішевський Р. Взаємодія компонентів у системі Gd-Cu-Ga-Si // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хім. – 2012. – Вип. 53. – С.3-11.

2. *Magnetic properties of the tetragonal RCuGa_3 ($R=\text{Pr}$, Nd and Gd) single crystals* / Nagalakshmi R., Kulkarni R., Dhar S.K., Thamizhavel A., Krishnakumar V., Reiffers M., Curlik I., Hagemann H., Lovy D., Nallamuthu S. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – Vol.386. – P.37-43.

3. *Evolution of magnetism in LnCuGa_3 ($\text{Ln}=\text{La-Nd}$, Sm-Gd) studied via μSR and specific heat* / Graf M.J., Hettinger J.D., Nemeth K., Dally R., Baines C., Subbarao U., Peter S.C. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – Vol.444. – P.236-242.

4. *Crystal structure and magnetic properties of the $\text{DyCu}_x\text{Ga}_{4-x-\delta}$ compounds with BaAl_4 -type derivatives* / Belyavina N.N., Nakonechna O.I., Markiv V.Ya., Babich M.G., Karbivskii V.L. // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol.677. – P.178-184.

5. *Complex crystal chemistry of $\text{Yb}_6(\text{CuGa})_{50}$ and $\text{Yb}_6(\text{CuGa})_{51}$ grown at different synthetic conditions* / Mishra V., Oliynyk A.O., Subbarao U., Sarma S.C., Mumbaraddi D., Roy S., Peter S.C. // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – Vol.18. – P.6091-6099.

6. Шевченко И.П., Марків В.Я., Кузьменко П.П. Изотермические сечения (500°C) диаграмм состояния систем $\{\text{La}$, Ce , Pr , $\text{Nd}\}-\text{Cu}-\text{Ga}$ // *Вестн. КГУ. Физика.* – 1987. – № 28. – С.7-16.

7. *Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Gd–Cu–Ga и Tb–Cu–Ga / Шевченко И.П., Маркив В.Я., Белявина Н.Н., Кузьменко П.П. // Вестн. КГУ. Физика. – 1988. – № 29. – С.10-18.*

8. *Belyavina N., Markiv V., Nakonechna O. Reinvestigation of the Y–Cu–Ga system at 700°C // J. Alloys Compd. – 2012. – Vol.541. – P.288-296.*

9. *Кристалічна структура багатих на мідь фаз системи Y–Cu–Ga / Білявіна Н.М., Тимошенко М.В., Тітов Ю.О., Марків В.Я., Слободяник М.С. // Укр. хім. журн. – 2009. – Т.75. – № 10. – С.67-72.*

10. *Кристаллическая структура фаз в системе Sm–Cu–Ga / Маркив В.Я., Шевченко И.П., Белявина Н.Н., Кузьменко П.П. // Докл. АН УССР. Сер. А. – 1986. – № 11. – С.78-81.*

11. *Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. – 2014. – Vol.47. – P.803-805.*

12. *Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. – Vol.26. – P.12-19.*

13. *Шевченко И.П., Маркив В.Я. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Eu–Cu–Ga и Yb–Cu–Ga // Изв. РАН. Метал. – 1993. – № 6. – С.183-189.*

14. *Федорчук А., Федина М., Китик І. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. – Чернівці: Видавничий дім «Родовід», 2013. – 198 с.*

Надійшла до редакції 11.02.2020

CRYSTAL STRUCTURE OF TERNARY GALLIDES

NdCu_5Ga_6 , $\text{GdCu}_{6.87}\text{Ga}_{4.13}$ AND $\text{YbCu}_{4.75}\text{Ga}_{6.25}$

O.B. Mykhalichko^a, V.M. Mykhalichko^b, A.O. Fedorchuk^c, M.F. Fedyna^{d,}*

^a *Limitid Liability Company «FUCHS Oil Ukraine», Lviv, Ukraine*

^b *Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

^c *Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Lviv, Ukraine*

^d *Ukrainian National Forestry University, Lviv, Ukraine*

* *e-mail: fmf@ua.fm*

Crystal structures of the following ternary compounds were studied by X-ray powder method: NdCu_5Ga_6 (DRON-4.0 diffractometer, FeK_α -radiation, structure type (ST) BaCd_{11} , Pearson symbol (PS) tI48 , space group (SG) $I4_1/\text{amd}$, $a=10.298(2)$ Å, $c=6.625(2)$ Å, $R_B=0.0478$, $R_p=0.0454$, $c^2=2.89$), $\text{GdCu}_{6.87}\text{Ga}_{4.13}$ (DRON-4.0 diffractometer, FeK_α -radiation, ST BaCd_{11} , PS tI48 , SG $I4_1/\text{amd}$, $a=10.2687(15)$ Å, $c=6.60034(10)$ Å, $R_B=0.0414$, $R_p=0.0274$, $c^2=1.86$); and $\text{YbCu}_{4.75}\text{Ga}_{6.25}$ (STOE STADI P diffractometer, CuK_α -radiation, ST BaCd_{11} , PS tI48 , SG $I4_1/\text{amd}$, $a=10.3088(11)$ Å, $c=6.6136(8)$ Å, $R_B=0.03854$, $R_p=0.0348$, $c^2=3.46$). The crystal structure of $\text{R}(\text{Cu,Ga})_{11}$ compounds is closely related to $\text{SmCu}_{6.2}\text{Ga}_{4.8}$ structure type according to the nearest coordination environment around the least electronegative atoms. The both structure types are realized at 8.33 at.% of R in the ternary systems R–Cu–Ga . The crystal structure of investigated

compounds can be deduced from the structure of binary (RCu_6 , RGa_6) and ternary ($\text{R}_2(\text{Cu,Ga})_{17}$, $\text{R}(\text{Cu,Ga})_{12}$) phases. All structure types involve polyhedron in the form of a hexagonal prism with different number of additional atoms. The nearest coordination environment around R atoms transforms into the hexagonal antiprism with ten additional atoms in the structure of $\text{R}(\text{Cu,Ga})_{11}$ compounds.

Keywords: rare earth metals; copper; gallium; ternary system; ternary compound; crystal structure; structure type.

REFERENCES

1. *Myhalichko O., Gladyshevs'kyj R. Vzaemodiya komponentiv u systemi Gd–Cu–Ga–Si [Interaction of the components in the Gd–Cu–Ga–Si system]. *Visnyk L'vivskogo Universytetu. Seriya Khimichna*, 2012, vol. 53, pp. 3-11. (in Ukrainian).*

2. *Nagalakshmi R., Kulkarni R., Dhar S.K., Thamizhavel A., Krishnakumar V., Reiffers M., Curlik I., Hagemann H., Lovy D., Nallamuthu S. Magnetic properties of the tetragonal RCuGa_3 ($\text{R}=\text{Pr}$, Nd and Gd) single crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, vol. 386, pp. 37-43.*

3. *Graf M.J., Hettinger J.D., Nemeth K., Dally R., Baines C., Subbarao U., Peter S.C. Evolution of magnetism in LnCuGa_3 ($\text{Ln}=\text{La–Nd}$, Sm–Gd) studied via μSR and specific heat. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 444, pp. 236-242.*

4. *Belyavina N.N., Nakonechna O.I., Markiv V.Ya., Babich M.G., Karbivskii V.L. Crystal structure and magnetic properties of the $\text{DyCu}_x\text{Ga}_{4-x}$ compounds with BaAl_4 -type derivatives. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 677, pp. 178-184.*

5. *Mishra V., Oliynyk A.O., Subbarao U., Sarma S.Ch., Mumaraddi D., Roy S., Peter S.C. Complex crystal chemistry of $\text{Yb}_6(\text{CuGa})_{50}$ and $\text{Yb}_6(\text{CuGa})_{51}$ grown at different synthetic conditions. *Crystal Growth & Design*, 2018, vol. 18, pp. 6091-6099.*

6. *Shevchenko I.P., Markiv V.Ya., Kuz'menko P.P. Izotermicheskie secheniya (500°C) diagramm sostoyaniya sistem {La, Ce, Pr, Nd}–Cu–Ga [Isothermal section (500°C) of the phase diagram of {La, Ce, Pr, Nd}–Cu–Ga systems]. *Vestnik Kievskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Fizika*, 1987, vol. 28, pp. 7-16. (in Russian).*

7. *Shevchenko I.P., Markiv V.Ya., Beljavina N.N., Kuz'menko P.P. Fazovye ravnesiya i kristallicheskaya struktura soedinenii v sistemakh Gd–Cu–Ga i Tb–Cu–Ga [Phase equilibria and crystal structures of the compounds in the Gd–Cu–Ga and Tb–Cu–Ga systems]. *Vestnik Kievskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Fizika*, 1988, vol. 29, pp. 10-18. (in Russian).*

8. *Belyavina N.N., Markiv V.Ya., Nakonechna O.I. Reinvestigation of the Y–Cu–Ga system at 700°C. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 541, pp. 288-296.*

9. *Biljavina N.M., Timoshenko M.V., Titov Yu.O., Markiv V.Ya., Slobodjanik M.S. Krystalichna struktura bagatykh na mid' faz systemy Y–Cu–Ga [Crystal structure of Cu-rich compounds and phases in the Y–Cu–Ga system]. *Ukrains'kyj Khimichnyj Zhurnal*, 2009, vol. 75, no. 10, pp. 67-72. (in Ukrainian).*

10. Markiv V.Ya., Shevchenko I.P., Beljavina N.N., Kuz'menko P.P. Kristallicheskaya struktura faz v sisteme Sm–Cu–Ga [Crystal structures of the phases in the Sm–Cu–Ga system]. *Doklady Akademii Nauk USSR, Seriya A*, 1986, no. 11, pp. 78-81. (in Russian).

11. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *Journal of Applied Crystallography*, 2014, vol. 47, pp. 803-805.

12. Rodriguez-Carvajal J. *Recent developments of the program FullProf*. IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter, 2001, vol. 26, pp. 12-19.

13. Shevchenko I.P., Markiv V.Ya. Fazovye ravnovesiya i kristallicheskaya struktura soedinenii v sistemakh Eu–Cu–Ga i Yb–Cu–Ga [Phase equilibria and crystal structures of the compounds in the Eu–Cu–Ga and Yb–Cu–Ga systems]. *Izvestiya RAN. Metally*, 1993, no. 6, pp. 183-189. (in Russian).

14. Fedorchuk A., Fedyna M., Kityk I., *Naiblyzhche koordynatsiine otchennya atomiv u strukturakh neorganichnykh spoluk* [The nearest coordination environment of atoms in the structures of inorganic compounds]. Rodovid Publishers, Chernivtsi, 2013. 198 p. (in Ukrainian).